

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-154462

(43)Date of publication of application : 16.06.1989

(51)Int.CI. H01M 4/60

(21)Application number : 62-313706

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 10.12.1987

(72)Inventor : KASHIWAGI TORU
HANABUSA KOJI

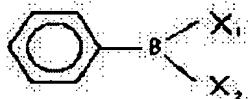
(54) NEW CONDUCTIVE POLYMER AND SECONDARY BATTERY USING THIS POLYMER IN NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make reversible, stable cation doping possible and to prevent deterioration in the atmosphere by using a new conductive polymer obtained by electrochemically or chemically polymerizing a specific phenyl boron derivative.

CONSTITUTION: A polymer is obtained by electrochemically or chemically polymerizing a phenyl boron derivative indicated in the formula I. In the formula I, X1 and X2 show substituting groups or elements capable of bonding to boron atom. The conductive polymer is prepared by dissolving a phenyl boron derivative in a suitable organic solvent, and electrolyzing for a specified time by a constant potential process, potential scanning process, or constant current process to produce the polymer on a cathode.

Reversible, stable cation doping is made possible and deterioration in the atmosphere is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-154462

⑬ Int.CI.
 H 01 M 4/60

識別記号 廈内整理番号
 7239-5H

⑭ 公開 平成1年(1989)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 新規な導電性重合物およびそれを負極材料に用いた二次電池

⑯ 特願 昭62-313706

⑰ 出願 昭62(1987)12月10日

⑱ 発明者 柏木 亨 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
 ⑲ 発明者 花房 幸司 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
 ⑳ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉑ 代理人 弁理士 深見 久郎 外2名

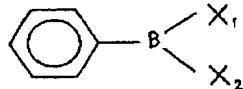
明細書

1. 発明の名称

新規な導電性重合物およびそれを負極材料に用いた二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

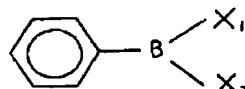


(式中、X₁ および X₂ は硼素元素と結合し得る置換基および元素を示す)

で表わされる化合物を電気化学的にまたは化学的に重合して得られる新規な導電性重合物。

(2) 前記 X₁ および X₂ がともに水酸基である特許請求の範囲第1項記載の新規な導電性重合物。

(3) 一般式



(式中、X₁ および X₂ は硼素原子と結合し得る置換基および元素を示す)

る置換基および元素を示す)

で表わされる化合物を電気化学的にまたは化学的に重合して得られる新規な導電性重合物を、負極材料に用いた二次電池。

(4) 前記 X₁ および X₂ がともに水酸基である特許請求の範囲第3項記載の新規な導電性重合物を、負極材料に用いた二次電池。

(5) 正極材料として、アニリン、ビロール、チオフェンまたはこれらの誘導体を電解重合して得られる重合物を用いる特許請求の範囲第3項または第4項記載の、新規な導電性重合物を負極材料に用いた二次電池。

(6) 電解質として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩を用いる特許請求の範囲第3～第5項のいずれか1項に記載の、新規な導電性重合物を負極材料に用いた二次電池。

(7) 電解質として、電解液中に解離して H⁺ イオンを与えるプロトン酸を用いる特許請求の範囲第3～5項のいずれか1項に記載の、新規な導電性重合物を負極材料に用いた二次電池。

(8) 電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートを含む特許請求の範囲第3～7項のいずれか1項に記載の、新規な導電性重合物を負極材料に用いた二次電池。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は新規な導電性重合物およびそれを負極材料に用いる二次電池に関するものであり、特に、カチオンドーピングが可能な新規な導電性重合物とそれを負極材料に用いる二次電池に関するものである。

【従来の技術】

従来、二次電池に使用できる導電性重合物としては、ヘテロ原子を含む五員環構造または芳香環構造のモノマーを電解重合法により重合させて作製したポリビロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等、あるいは化学重合法により作製したポリアセチレン等がよく知られている。

【発明が解決しようとする問題点】

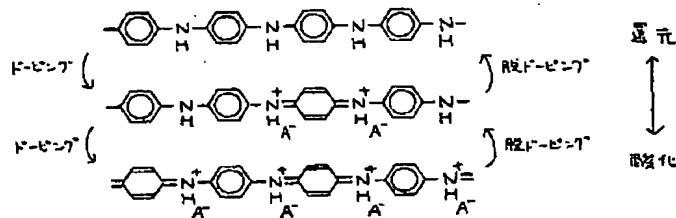
しかしながら、上記の重合物を二次電池の負極

材料として使用する検討は、必ずしも良好な進展を見ていません。負極材料として用いるためには、重合体への可逆的なカチオンドーピング-脱ドーピングが可能でなければならないが、ポリビロール、ポリチオフェン、ポリアニリンはともにアニオンドーピングに対しても比較的安定であっても、カチオンドーピングに対しては不安定もしくは不可能である。ポリアセチレンは、アニオンドーピング、カチオンドーピングとともに可能であるが、空気に接触すると、分解を起こすという材料自体の本質的な問題がある。それゆえ、二次電池の検討においては、これらの重合物を正極材料に用い、負極材料にはリチウム金属を用いるのが一般的である。しかし、リチウムは空気、水に対して活性であり、取扱いが不便な上、取扱い時および廃棄時に危険性を伴う。そこで、可逆的で安定なカチオンドーピングが可能であり、空气中で劣化のない新規な導電性重合体を作製すれば二次電池の負極材料として極めて有望であるばかりか、導電性重合物の新しい用途展開が可能となる。

本発明はこのような観点の下になされたもので、可逆的で安定なカチオンドーピングが可能であり、さらに空気中で劣化のない新規な導電性重合体およびこの新規な導電性重合体を負極材料に用いる二次電池を提供することを目的とする。

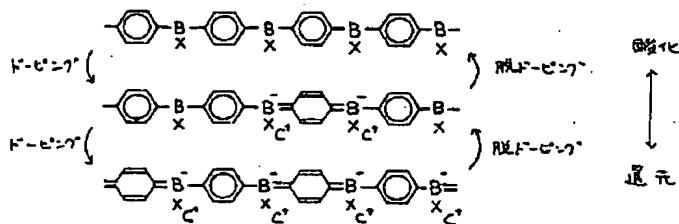
【問題点を解決するための手段】

これまでに報告されている二次電池の正極材料の中で最も安定で、深いドーピング深度が得られている重合物はポリアニリンである。ポリアニリンのアニオンドーピングの機構は以下のように推定されている。



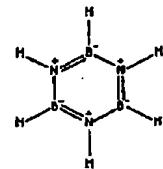
式中、A⁻はBF₄⁻、ClO₄⁻のごとき適

当なアニオンを表わす。上式のごとく、窒素原子の酸化-還元によって、ドーピング-脱ドーピングが起こるので、ポリマー鎖の分解が起こりにくく、可逆的なドーピング、深いドーピングが可能となるわけである。これに対し、ポリビロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等はポリマーの共役二重結合からの電子授受反応であるため、ドーピング-脱ドーピングによる分解が起こりやすく、非可逆的なドーピングとなり、さらにドーピング深さも大きくなない。したがって、カチオンドーピング可能な重合物を作製するにあたっても、ポリアニリンと類似のものを選ぶのが好ましいと思われる。カチオンドーピングのためにには、還元によって負に帯電する原子を含むことが必要であるので、ポリアニリンの場合から類推すると、窒素原子を硼素原子に置き換えた下記のような重合体を合成すれば、式に示すようなドーピング機構によって、新規な導電性重合物が得られるであろうと思いついた。



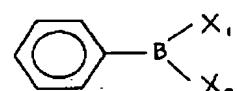
上式において、Xは硼素元素と結合しうる置換基または元素を示し、C⁺はアルカリ金属のイオン、アルカリ土類金属のイオン、H⁺イオンなどを表わす。

なお、上記ドーピング機構は以下の根拠に基づく。硼素は通常、原子価数は3であるが、原子価数4もとり得る。具体的には、BF₃、⁺やBH₃⁻があり、これらはs p³混成軌道で作られた正四面体型配置である。また、ボラジン(B₃N₃H₆)は以下の構造を持ち、s p²混成軌道で作られている。



よって、先に示したポリマー中の硼素原子の電子軌道がs p²混成軌道であれば、十分に安定な分子になると考えられる。それゆえ、上記提案されたドーピング機構は妥当なものである。

以上のような考えに基づいて、純意研究を行なった結果、一般式



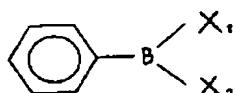
(式、X₁およびX₂は硼素原子と結合し得る置換基および元素を示す。)

で表わされる化合物(以下、フェニルボロン誘導体といふ)を電気化学的にまたは化学的に重合して得られる重合物が、可逆的で安定なカチオンドーピングが可能であり、かつ空気中で劣化しないという、従来に見られない極めて特徴のある導電

性重合体を与えることを見い出し、本発明に到達したものである。

さらに、特許請求の範囲記載の第2の発明は、上記第1の発明の新規な導電性重合物を負極材料に用いる二次電池に係るものである。

本発明に用いられる一般式



で現わされる化合物において、置換基X₁およびX₂は硼素原子と結合し得るものならば、官能基特性または分子量に関係なくいずれでも使用し得る。たとえば、OH基、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、シリコン置換基等である。そのうちでも、特に好ましいのはX₁およびX₂がともに水酸基であるベンゼンボロン酸である。

また、上記新規な導電性重合物を負極材料に用いる二次電池において、正極材料には、アニリン、ピロール、チオフェンまたはこれらの誘導体を電解重合して得られる重合物が特に好ましく用いら

れる。また、電解質としては、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の塩、または電解液中で解離してH⁺イオンを与えるプロトン酸が特に好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

また、増解液の溶媒としては、プロピレンカーボネートまたはその混合溶媒が特に好ましく用いられる。

本発明の新規な導電性重合物は、たとえば次のようにして製造される。

フェニルボロン誘導体を適当な有機溶媒に溶解した後、定電位法、電位走査法、定電流法で電解を所定の時間行ない、陰極上に重合物を生成させる、などの方法が行なわれる。また、化学的重合によっても得られる。

【発明の効果】

本発明に係るフェニルボロン誘導体を電気化学的にまたは化学的に重合して得られる新規な導電性重合物は、可逆的で安定なカチオンドーピングが可能であり、空気中で劣化しないという極めて優れた性質を示す。そして、この導電性重合物を

二次電池の負極材料として使用すると、非常に優れた電池性能を有する二次電池が得られる。

【実施例】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

ベンゼンボロン酸0.1M、LiBF₄ 0.1Mを含むエタノール溶液を電解液とし、陰極に白金を用いて、定電位法で電解を30分行なった。すると、陰極上に黒色の重合物が生成した。この陰極上に析出した重合物を負極とし、別に硝酸化重合によって作製したポリアニリンを正極として、LiBF₄ 1Mを含むプロピレンカーボネート溶液を電解液に用いて、電池性能を検討した。その結果、電流密度0.1mA/cm²、充電時間30分において、電池エネルギー効率87%の二次電池が得られた。

実施例 2

ベンゼンボロン酸0.1M、LiBF₄ 0.1Mを含むエタノール溶液を電解液として、陰極に

白金を用い、電位走査法で30分間電解を行なった。すると、陰極上に黒色の重合物が生成した。実施例1と同様の条件で、電池性能を調べたところ、電池エネルギー効率85%の二次電池が得られた。

実施例 3

ベンゼンボロン酸0.1M、LiBF₄ 0.1Mを含むエタノール溶液を電解液として、白金を陰極に用いて、定電流法で30分間電解を行なった。すると、陰極上に黒色の重合物が生成した。実施例1と同様の条件で、電池性能を調べたところ、電池エネルギー効率84%の二次電池が得られた。

特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 深見久郎

(ほか2名)

